

論文の内容の要旨

論文題目

フェノール樹脂の構造と物性に関する散乱実験とシミュレーションによる研究
(Structure-Property Relationships in Crosslinked Phenolic Resins Investigated by Scattering Experiments and Computer Simulation)

氏名 首藤 靖幸

1. 緒言

フェノール樹脂は 1907 年に Baekeland によって発明された世界初の合成高分子であり、機械特性、耐熱性、電気絶縁性、溶剤耐性に優れることから、現在においても航空・自動車、半導体など多岐に渡る産業分野で利用されている。フェノール樹脂は 3 官能のフェノールとホルムアルデヒドに由来する 2 官能のメチレンを基本骨格に有し、成形過程において、熱反応により共有結合を介した三次元ネットワーク構造を形成する熱硬化性樹脂（ネットワークポリマー）である。架橋反応後の樹脂硬化物の優れた諸物性はこのネットワーク構造に由来するものと考えられており、樹脂材料の更なる特性向上を図る上で、架橋ネットワーク構造の把握と制御が重要課題である。

熱硬化性樹脂の架橋構造と物性の相関解明に関する研究は、古くは 1936 年の de Boer と Houwink によるフェノール樹脂の理論強度・弾性率に関する問題提起から始まり [1,2]、以来多くの研究者の興味の対象とされてきた。de Boer は完全架橋のフェノール樹脂が引張変形した際に、原子間距離がひずみに対し等価に伸長するというモデルを立て理論計算を行なった結果、弾性率が 110 GPa に達するという結論を得た。これは実際の弾性率 5-6 GPa を大幅に上回る値であることから、Houwink はこの理論計算値と実験値の乖離は、実際の架橋ネットワークに構造欠陥（不均一性）が存在することを示すものであると推定した。しかしながら、硬化したフェノール樹脂は溶剤不溶・不融であり、実験的な構造解析は困難であったために、架橋樹脂の弾性発現機構に関する議論はそれ以上進展していない。1950 年台以降は電子顕微鏡の発展を背景に、走査型電子顕微鏡(SEM)や透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた硬化物破断面の分析に関する研究が発展したものの、硬化後のフェノール樹脂の架橋不均一性を明確に示す実験的証拠は得られておらず、架橋フェノール樹脂の構造と物性の相関解明は今なお未解明の課題である。

近年では、X 線・中性子を用いた散乱実験がフェノール樹脂硬化過程における構造不均一性の解析に有効であることが示された。和泉らは、ゲル化点近傍($\alpha \sim \alpha_c$)の溶媒膨潤可能なフェノール樹脂ゲルを調整し、溶媒膨潤による電子密度コントラスト強調を適用した小角 X 線散乱法(SAXS)実験を行なった。その結果、樹脂ネットワークの散乱プロファイルが Ornstein-Zernike 型関数と squared-Lorentz 関数

の和で記述できること、両関数の相関長パラメータ ξ , Ξ が数 nm 程度のオーダーであり架橋剤量と反応度に依存して変化することを見出した。 ξ は網目の大きさの指標、 Ξ は不均一性の大きさを表すものであることから、この実験結果はゲル化直後のネットワーク中に数 nm 程度の架橋不均一性が存在すること、不均一ドメインが架橋剤量によって異なる成長メカニズムを有することを示すものである[3]。一方で、本手法は産業用フェノール樹脂材料で一般に用いられるノボラック樹脂/ヘキサメチレンテトラミン(HMTA)反応系では未検証であり、実材料における構造不均一性は未だ解析されていない。

また、架橋ネットワークポリマーの構造-物性相関分析において、2000年代以降の計算機技術の急速な発達を背景に、分子動力学(MD)シミュレーションが有効な手法として注目されている。和泉らはノボラックオリゴマーを初期分子に用い、擬似化学反応を行なうことで架橋フェノール樹脂をモデリングし、さらに一軸伸張計算を行なうことで、力学物性の推定が可能であることを示した[4]。一方で、同手法で推定された弾性率、密度は実測値を過小評価する傾向にあり、またネットワーク構造の妥当性に関する検証も十分に行われていない。

本検討では、これら熱硬化性樹脂に関する先行研究を踏まえ、フェノール樹脂の架橋構造と材料物性の相関解析を主目的に、散乱実験による樹脂構造の解析と MD シミュレーションによる構造物性相関解析を検討した。具体的には、(1) 動的散乱(DLS)・小角広角 X 線/中性子散乱実験(SAXS/WAXS, SANS/WANS)によるゲル化前後の樹脂構造の解析、(2) MD シミュレーションによる樹脂架橋構造のモデリングと検証、(3) MD シミュレーションによるフェノール樹脂架橋構造と材料物性の関係についての研究を行った。材料物性としては、熱硬化性樹脂の重要な特性である機械特性と溶剤耐性を選択した。

2. 論文各章の概要

以下に、本論文の各章における概要を記述する。

第1章では、本論文の導入として、フェノール樹脂および熱硬化性樹脂に関する歴史的な研究背景、従来の構造解析研究における課題とその要因について考察し、本研究テーマとして取り上げた架橋ネットワークの構造把握と構造-物性相関解析の重要性について記述した。

第2章では、散乱実験を用いた構造・ダイナミクス解析で重要となる、静的・動的構造因子関数の導出について記述した。時間依存密度分布関数を原子配置と散乱長密度から定義し、時間・空間に関するフーリエ変換を経て静的および動的構造因子を得られることを確認した。MD シミュレーションにおいては密度分布関数を粒子のトラジェクトリから得ることが可能であることから、散乱関数を通じて MD シミュレーションと散乱実験の対応付けが可能であることを確認した。

第3章では、DLS を用いたノボラック樹脂/HMTA 反応系における反応物のゲル化点以前の構造解析を検討した。ノボラック/HMTA の反応度の調整は二軸ロール混練を用いて調整し、ノボラックオリゴマーの成長過程とその HMTA 量依存性を DLS で分析した。希薄溶液中における樹脂の慣性半径(R_h)を Stokes-Einstein 式により求め、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって求めた重量平均分子量(M_w)と比較した結果、混練初期過程においては HMTA 量によらず R_h は M_w との間に冪乗則の相関関係($R_h \propto M_w^{0.94}$)を示すことを見出した。このスケーリング指数 0.94 はフェノール-ホルムアルデヒド反応系における臨界指数と一致することから、HMTA を用いた反応系においても類似した自己相似的な構造を

形成しながら成長することが示された。一方で、反応後期のゲル化近傍領域においてはスケーリング則から外れた変化が観察された。これは系中の一部の分子が巨大分子化したこと、つまりゲル前駆体の出現を示すものであると推定される。

第4章では、SAXS/WAXS, SANS/WANS および ^1H パルス NMR を用い、ノボラック樹脂/ヘキサメチ HMTA 反応生成物をゲル膨潤させ、構造および運動性解析を実施した。ゲル化点以降の散乱プロファイルは、前述の Ornstein-Zernike 関数 $I_{OZ}=I_0/(1+\zeta^2q^2)$ と squared-Lorentz 関数 $I_{SL}=I_{ex}/(1+\Xi^2q^2)^2$ に加え、サンプルの表面形状に由来する Porod 関数と溶媒であるメタノールの散乱関数、フェノール樹脂の短距離秩序 (Gauss 関数で表現) の和でフィッティングすることが可能であった。不均一性サイズに相当する相関長 Ξ は硬化剂量に依らず反応進行とともにおよそ 10 nm から 4 nm へと減少する傾向を示し、反応進行とともにゲルネットワーク内部の高架橋度クラスターが成長・融合し、ネットワーク全体の密度揺らぎが減少することを確認した。

第5章では、MD シミュレーションを用い、フェノール樹脂のネットワークモデルを構築するための手法論について検討した。実際の化学反応を模した疑似架橋法を用いてフェノールの反応を MD 中に行うことでネットワークを構築した。種々の反応度における化学構造と散乱関数を実験結果と比較した結果、実際の樹脂構造を精度良く再現する構造であることを確認することができた。本章で得た構造モデルは、第6章及び第7章のシミュレーションの初期構造として利用した。

第6章では、MD シミュレーションを用い、一軸伸長過程におけるフェノール樹脂の応力-ひずみ特性と分子構造の相関を分析した。原子間に作用する相互作用を基にして応力および弾性率を相互作用分解した結果、フェノール樹脂の弾性が原子間の結合相互作用 (特に結合の配向変化) に起因して発現するものであり長距離相互作用や水素結合の影響は小さいということを見出した。また空間分割解析を実施した結果、低架橋密度/高架橋密度箇所への応力集中の影響は低いことが示された。

第7章では、中性子準弾性散乱(QENS)と MD シミュレーションを用い、フェノール樹脂中に侵入したメタノールのダイナミクス解析を行った。メタノールの運動に関する準弾性散乱プロファイルをローレンツ関数で記述し、半値幅 Γ の散乱ベクトル q 依存性を解析した結果、メタノールは跳躍拡散モデルに従い、拡散係数 $D=1.6\times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$ で拡散する (バルクでは $D=2.3\times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$) ことがわかった。MD シミュレーションにおいても QENS 解析結果と対応するトラジェクトリが得られており、メタノール分子がフェノール樹脂ネットワーク中を跳躍拡散に類似した挙動によって拡散する様子を観察することができた。

3. 結言

本研究では、フェノール樹脂における構造-物性相関の解明を目的とし、光・X線・中性子散乱法と MD シミュレーションによる構造・ダイナミクス解析を検討した。(i) 動的散乱・小角散乱実験による HMTA 反応系におけるゲル化点前後の構造解析、(ii) MD シミュレーションによるフェノール樹脂モデリングと構造の検証、(iii) MD シミュレーションによる樹脂の機械特性・樹脂中のメタノール拡散挙動解析を検討した。その結果、HMTA 反応系においてもフェノール-ホルムアルデヒド反応系と同様のオリゴマーの自己相似構造形成、最大 10 nm オーダーの不均一性を有するゲルクラスター生成・成

長を示すことを確認した。MD シミュレーションでは大規模反応モデリングによって散乱実験から示唆される不均一ネットワーク構造の再現が可能な手法論の構築および構造検証に成功した。また同シミュレーションモデルを用いて重要な材料物性である機械特性と耐溶剤性発現に関する分子論的メカニズムの解明に成功した。本研究で得られた散乱実験と MD シミュレーションの相補解析による構造-物性相関の知見と手法論の活用により、今後のフェノール樹脂の更なる高性能化が期待される。

References

- [1] J. H. de Boer, *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 10–37. [2] R. Houwink, *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 122–131. [3] A. Izumi, T. Nakao, M. Shibayama, *Soft Matter*, 2013, **9**, 4188–4197. [4] A. Izumi, T. Nakao, M. Shibayama, *Soft Matter*, 2012, **8**, 5283–5292.